

## SOLID ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

**Patent number:** JP2002008726  
**Publication date:** 2002-01-11  
**Inventor:** MORIGAKI KENICHI  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** H01M10/40; H01M4/04  
- **european:**  
**Application number:** JP20000189886 20000623  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP2002008726

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress expansion of a gel electrolyte matrix, improve the strength of an electrode or a separator layer by using an interdiffusion polymer, and give high ionic conductivity to the gel electrolyte in the solid electrolyte secondary battery.

**SOLUTION:** This solid electrolyte secondary battery has a positive electrode, a negative electrode, and a separator layer interposed between the positive electrode and the negative electrode, and at least one of the positive electrode, the negative electrode, and the separator layer contains a gel electrolyte swelled with the electrolyte, and the interdiffusion copolymer comprises a crosslinked polymer obtained by polymerizing (A) a comb-shaped polymer whose main chain and side chain have polyalkylene oxide structure and (B) an oligomer (B') whose main chain has polyalkylene oxide structure, having at least two polymerizable double bonds in the molecule.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

Applicant: Kunio Maruyama, et al  
U.S. Serial No.: Not Yet Known  
Filed: April 14, 2004  
TITLE: POLYMER GEL ELECTROLYTE  
COMPOSITION AND METHOD...  
Exhibit 6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-8726

(P2002-8726A)

(43) 公開日 平成14年1月11日 (2002.1.11)

(51) IntCl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\* (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B 5 H 0 2 9

4/04

4/04

A 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-189886 (P2000-189886)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

(22) 出願日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 森垣 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質二次電池およびその製造方法

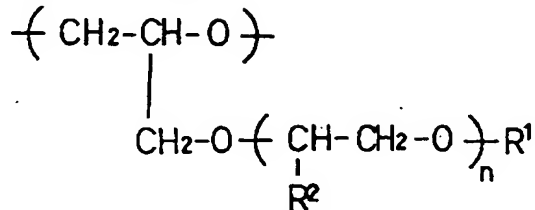
(57) 【要約】

【課題】 固体電解質二次電池において、相互侵入型高分子を用いることで、ゲル電解質のマトリクスの膨張を抑制し、電極やセパレータ層の強度を改善する。また、ゲル電解質に優れたイオン伝導性を付与する。

【解決手段】 正極、負極および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ層を具備し、前記正極、前記負極および前記セパレータ層のうちの少なくとも1つは、電解液で膨潤したゲル電解質を含有する固体電解質二次電池であって、前記相互侵入型高分子は、(A) 主鎖および側鎖がポリアルキレンオキシド構造を有するくし形ポリマおよび (B) 主鎖がポリアルキレンオキシド構造を有し、分子中に少なくとも2つの重合性二重結合を有するオリゴマ (B') を重合させた架橋ポリマからなることを特徴とする固体電解質二次電池。

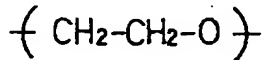
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ層を具備し、前記正極、前記負極および前記セパレータ層のうちの少なくとも1つは、電解液で膨潤した相互侵入型高分子からなるゲル電解質を含有する固体電解質二次電池であって、前記相互侵入型高分子は、(A)主鎖および側鎖がポリアルキレンオキシド構造を有するくし形ポリマおよび(B)主鎖



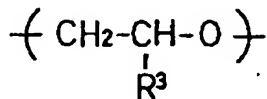
(ただし、R<sup>1</sup>は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基であり、R<sup>2</sup>は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、nは5～12である。)で表される構造単位50～95モル%、式(2)：

【化2】



で表される構造単位5～50モル%、および式(3)：

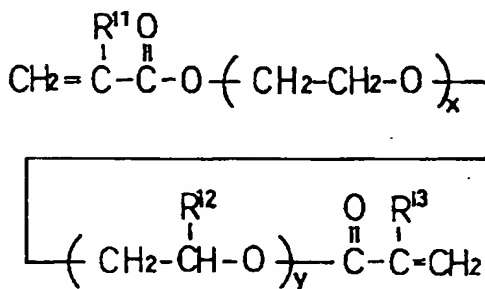
【化3】



(ただし、R<sup>3</sup>は、炭素数1～4のアルキル基である。)で表される構造単位0～15モル%からなる請求項1記載の固体電解質二次電池。

【請求項3】 オリゴマ(B')が、式(4)：

【化4】



(ただし、R<sup>11</sup>およびR<sup>13</sup>は、独立して水素原子または炭素数1～6のアルキル基であり、R<sup>12</sup>は、炭素数1～6のアルキル基であり、0≤xおよび0≤yであり、xおよびyのうちの少なくとも一方は1以上である。)で表される請求項1記載の固体電解質二次電池。

【請求項4】 正極、負極および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ層を具備し、前記正極、前記

がポリアルキレンオキシド構造を有し、分子中に少なくとも2つの重合性二重結合を有するオリゴマ(B')を重合させてなる架橋ポリマからなることを特徴とする固体電解質二次電池。

【請求項2】 くし形ポリマ(A)は、重量平均分子量が10<sup>3</sup>～10<sup>7</sup>であり、式(1)：

【化1】

負極および前記セパレータ層のうちの少なくとも1つは、電解液で膨潤した相互侵入型高分子からなるゲル電解質を含有する固体電解質二次電池であって、前記相互侵入型高分子は、(A)主鎖および側鎖がポリアルキレンオキシド構造を有するくし形ポリマおよび(B)主鎖がポリアルキレンオキシド構造を有し、分子中に少なくとも2つの重合性二重結合を有するオリゴマ(B')を重合させてなる架橋ポリマからなり、前記ゲル電解質における前記くし形ポリマの含有量が、前記架橋ポリマ100重量部あたり、0.1～20重量部であることを特徴とする固体電解質二次電池。

【請求項5】 前記セパレータ層が、前記ゲル電解質のみからなる厚さ5～50μmの層である請求項1～4のいずれかに記載の固体電解質二次電池。

【請求項6】 前記セパレータ層が、前記ゲル電解質と、不織布、多孔質フィルムまたは無機粉体とからなる厚さ10～80μmの層である請求項1～4のいずれかに記載の固体電解質二次電池。

【請求項7】 (1)主鎖および側鎖がポリアルキレンオキシド構造を有するくし形ポリマ(A)、主鎖がポリアルキレンオキシド構造を有し、分子中に少なくとも2つの重合性二重結合を有するオリゴマ(B')、オリゴマ(B')の重合開始剤、非水電解液および溶剤の少なくとも一方ならびに電極活物質からなるペースト状電極合剤を調製する工程、(2)前記ペースト状電極合剤を集電体に塗布して電極前駆体を調製する工程、(3a)前記電極前駆体に含まれたオリゴマ(B')を重合させて架橋ポリマとすることにより、前記電極前駆体をゲル電解質を含んだ電極にする工程、および(4a)前記電極を用いて固体電解質二次電池を組み立てる工程からなる固体電解質二次電池の製造方法。

【請求項8】 前記電極前駆体または前記電極の表面に、くし形ポリマ(A)、オリゴマ(B')、オリゴマ(B')の重合開始剤および非水電解液からなる溶液を塗布する工程を、さらに有する請求項7記載の固体電解質二次電池の製造方法。

20

30

40

50

【請求項 9】 (1) 非水電解液および溶剤の少なくとも一方ならびに電極活物質からなるペースト状電極合剤を調製する工程、(2) 前記ペースト状電極合剤を集電体に塗布して電極前駆体を調製する工程、(3b) 前記電極前駆体の表面に、主鎖および側鎖がポリアルキレンオキシド構造を有するくし形ポリマ(A)、主鎖がポリアルキレンオキシド構造を有し、分子中に少なくとも2つの重合性二重結合を有するオリゴマ(B')、オリゴマ(B')の重合開始剤および非水電解液からなる溶液を塗布する工程、(4b) 前記電極前駆体に含まれたオリゴマ(B')を重合させて架橋ポリマとすることにより、前記電極前駆体をゲル電解質を含んだ電極にする工程、および(5) 前記電極を用いて固体電解質二次電池を組み立てる工程からなる固体電解質二次電池の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充放電サイクル特性の優れた固体電解質二次電池およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、固体電解質二次電池の電極強度およびセパレータ強度の改良に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の性能向上とともに、機器の小型化や携帯化が進展している。これに伴い、小型高容量の二次電池が要望されている。そこで、最近ではエネルギー密度の高いリチウム二次電池などの非水電解質二次電池が注目されている。そして、非水電解質二次電池のなかでは、漏液の心配がなく、電池の密閉工程が簡単で、形状選択性が高い点から、固体電解質を用いたものが注目されている。

【0003】固体電解質としては、マトリクス高分子を非水電解液で膨潤させたゲル電解質が盛んに研究されている。そして、マトリクス高分子としては、主鎖および側鎖にポリアルキレンオキシド構造を有するくし形ポリマの架橋体が、非水電解液による膨潤性に優れている点で好ましい(特開平10-204172号公報)。

【0004】一方、固体電解質に含まれているイオンの移動度や固体電解質の強度を高める観点から、主鎖がポリアルキレンオキシド構造を有し、分子中に2つのメタクリレート基またはアクリレート基を有するオリゴマを重合させた架橋ポリマおよび主鎖にポリシロキサン構造を有する線状ポリマからなる相互侵入型高分子(以下、IPN(interpenetrating polymer network)という。)をマトリクス高分子として用いることが提案されている(特開2000-82330号公報)。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平10-

204172号公報に開示されているような、主鎖および側鎖にポリアルキレンオキシド構造を有するくし形ポリマの架橋体は、非水電解液で膨潤しすぎる傾向がある。この場合、マトリクス高分子が膨張し、電極内で活物質粒子間の接触が切断され、電子伝達に関与できる活物質粒子の量が減少してしまう。そして、電極の容量が低下するという問題を生じる。そこで、適度な膨潤性の架橋ポリマが望まれるが、膨潤性を抑えようと、固体電解質の導電性が低下してしまう。また、固体電解質の強度も低くなり、電池が短絡を起こしやすいという問題もある。

【0006】一方、特開2000-82330号公報記載のIPNを用いれば、電極やセパレータ層の強度の問題はある程度低減される。また、このIPNに用いられている架橋ポリマは、くし形構造を有さないため、マトリクス高分子の膨張の問題もある程度低減される。しかし、架橋ポリマ自体の保液性が比較的低いことに加え、線状ポリマの主鎖がポリシロキサン構造からなるため、固体電解質の導電性は、やはり不充分である。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明では、IPNのマトリクス高分子において、線状ポリマとして、主鎖および側鎖がポリアルキレンオキシド構造を有するくし形ポリマ(A)を用いる。また、架橋ポリマとして、主鎖がポリアルキレンオキシド構造を有し、分子中に少なくとも2つの重合性二重結合を有するオリゴマ(B')を重合させてなる架橋ポリマ(B)を用いる。

【0008】くし形ポリマ(A)は非水電解液との親和性に優れており、また、架橋ポリマ(B)は適度な膨潤性を有する。従って、両者を組み合わせることにより、マトリクス高分子の膨張が抑制され、優れた導電性を有し、しかも電極やセパレータ層の強度が改善された固体電解質二次電池が得られる。

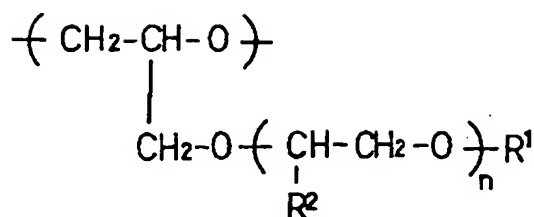
【0009】すなわち、本発明は、正極、負極および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ層を具備し、前記正極、前記負極および前記セパレータ層のうちの少なくとも1つは、電解液で膨潤したIPNからなるゲル電解質を含有する固体電解質二次電池であって、前記IPNは、くし形ポリマ(A)およびオリゴマ

(B')を重合させてなる架橋ポリマ(B)からなることを特徴とする固体電解質二次電池に関する。

【0010】くし形ポリマ(A)は、重量平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、式(1)：

##### 【0011】

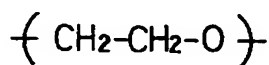
【化5】



【0012】（ただし、R<sup>1</sup>は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基であり、R<sup>2</sup>は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、nは5～12である。）で表される構造単位50～95モル%、式(2)：

【0013】

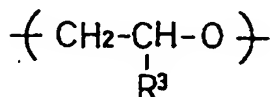
【化6】



【0014】で表される構造単位5～50モル%、および式(3)：

【0015】

【化7】

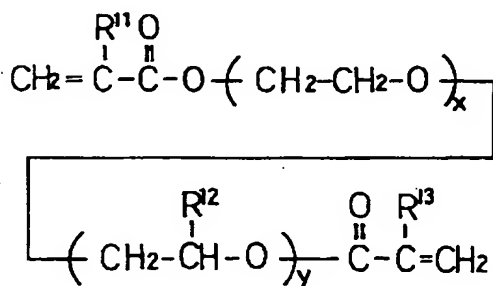


【0016】（ただし、R<sup>3</sup>は、炭素数1～4のアルキル基である。）で表される構造単位0～15モル%からなることが好ましい。

【0017】また、前記オリゴマ(B')は、式(4)：

【0018】

【化8】



【0019】（ただし、R<sup>11</sup>およびR<sup>13</sup>は、独立して水素原子または炭素数1～6のアルキル基であり、R<sup>12</sup>は、炭素数1～6のアルキル基であり、0 ≤ x および 0 ≤ y であり、x および y のうちの少なくとも一方は1以上である。）で表されることが好ましい。なお、くし形ポリマ(A)の末端は、例えば水酸基、メチル基などであればよい。

【0020】前記ゲル電解質におけるくし形ポリマ

(A)の含有量は、架橋ポリマ(B)の100重量部あ

たり、0.1～20重量部であることが好ましい。

【0021】前記セパレータ層は、前記ゲル電解質のみからなる厚さ5～50 μmの層であってもよい。さらに、前記セパレータ層は、前記ゲル電解質と、不織布、多孔質フィルムまたは無機粉体とからなる厚さ10～80 μmの層であってもよい。

【0022】また、本発明は、くし形ポリマ(A)、オリゴマ(B')、オリゴマ(B')の重合開始剤、非水電解液および溶剤の少なくとも一方ならびに電極活物質を混合してペースト状電極合剤を調製する工程、(2)前記ペースト状電極合剤を集電体に塗布して電極前駆体を調製する工程、(3a)前記電極前駆体のオリゴマ

(B')を重合させて架橋ポリマとすることにより、前記電極前駆体からゲル電解質を含んだ電極を得る工程および(4a)前記電極を用いて固体電解質二次電池を組み立てる工程からなる固体電解質二次電池の製造方法に関する。

【0023】また、前記電極前駆体を用いて二次電池前駆体を組み立てる工程を行ってから、前記電極前駆体のオリゴマ(B')を重合させて架橋ポリマにすることにより、前記電極前駆体を電極にする工程を行ってもよい。

【0024】また、前記電極前駆体または前記電極の表面に、くし形ポリマ(A)、オリゴマ(B')、オリゴマ(B')の重合開始剤および非水電解液からなる溶液を塗布し、オリゴマ(B')を重合させる工程を、さらに行うことが好ましい。

【0025】さらに、本発明は、(1)非水電解液および溶剤の少なくとも一方ならびに電極活物質からなるペースト状電極合剤を調製する工程、(2)前記ペースト状電極合剤を集電体に塗布して電極前駆体を調製する工程、(3b)前記電極前駆体の表面に、主鎖および側鎖がポリアルキレンオキシド構造を有するくし形ポリマ

(A)、主鎖がポリアルキレンオキシド構造を有し、分子中に少なくとも2つの重合性二重結合を有するオリゴマ(B')、オリゴマ(B')の重合開始剤および非水電解液からなる溶液を塗布する工程、(4b)前記電極前駆体に含まれたオリゴマ(B')を重合させて架橋ポリマとすることにより、前記電極前駆体をゲル電解質を含んだ電極にする工程、および(5)前記電極を用いて固体電解質二次電池を組み立てる工程からなる固体電解質二次電池の製造方法に関する。

【0026】

【発明の実施の形態】図1に、本発明の固体電解質二次

電池の一例である薄型リチウム二次電池の基本スタックの断面図を示す。実際には、この基本スタックを複数枚積層して、所望の厚さと容量を有する固体電解質二次電池が形成される。

【0027】図1の基本スタックにおいて、1枚の負極1は2枚の正極4で挟まれている。負極1は、銅などの金属箔からなる負極集電体2の両面に、負極合剤層3を形成したものである。また、正極4は、アルミニウムなどの金属箔からなる正極集電体5の片面に、正極合剤層6を形成したものである。相対する負極合剤層3と正極合剤層6との間には、セパレータ層7が介在している。このセパレータ層は、正極と負極との短絡を防止し得る強度およびイオン伝導性を兼ね備えている必要がある。

【0028】本発明においては、前記正極、前記負極および前記セパレータ層のうちの少なくとも1つは、くし形ポリマ(A)およびオリゴマ(B')を重合させてなる架橋ポリマ(B)からなるIPNが非水電解液で膨潤してなるゲル電解質を含有している。

【0029】前記正極および前記負極の少なくとも一方に前記固体電解質を含有させるには、正極合剤および負極合剤の少なくとも一方に前記固体電解質を混合すればよい。その方法としては、以下が好ましい。まず、くし形ポリマ(A)、オリゴマ(B')、オリゴマ(B')の重合開始剤、非水電解液および溶剤の少なくとも一方ならびに電極活物質を混合してペースト状電極合剤を調製する。

【0030】このとき、前記非水電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどにリチウム塩を溶解したものが用いられる。また、前記溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、メチルエチルケトンなどが用いられる。

【0031】前記リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)$ などが用いられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0032】次いで、前記電極合剤を集電体に塗布して電極前駆体を調製する。そして、前記電極前駆体に含有されたオリゴマ(B')を重合させて架橋ポリマにする。なお、二次電池を組み立ててから、オリゴマ(B')を重合させてもよい。

【0033】オリゴマ(B')を重合させる方法は、使用する重合開始剤の種類によって異なる。熱重合開始剤を使用する場合は、電極前駆体を加熱すればよく、光重合開始剤を使用する場合は、紫外線(UV光)を電極前駆体に照射すればよい。また、熱重合開始剤と光重合開始剤とを併用してもよい。

【0034】なお、電極合剤が溶剤を含有する場合、電極前駆体を調製後、その溶剤を除去する。溶剤を除去す

るには、例えば電極前駆体を加熱してやればよい。溶剤除去のための加熱は、オリゴマ(B')を重合させる前、重合させた後、またはオリゴマ(B')の重合と同時に行えばよい。加熱の時期、加熱条件は、重合開始剤の種類に応じて、選択すればよい。

【0035】前記電極前駆体または前記電極の表面には、くし形ポリマ(A)、オリゴマ(B')、オリゴマ(B')の重合開始剤および非水電解液からなる溶液を塗布し、その後、塗布された溶液に含まれているオリゴマ(B')を重合させることが、電極の導電性を高める点で好ましい。また、このような工程を行えば、電極の表面に前記ゲル電解質の膜を形成することができ、その結果、組み立てられた電池の導電性が、さらに高められる。また、前記重合開始剤としては光重合開始剤を使用し、塗布された溶液に含まれているオリゴマ(B')を紫外線照射で重合させることが、前記ゲル電解質膜に気泡が入り難い点で好ましい。

【0036】なお、くし形ポリマ(A)やオリゴマ(B')などのIPNの原料を混合せずに電極合剤を調製し、それを集電体に塗布して電極前駆体を調製してから、その表面に、くし形ポリマ(A)、オリゴマ(B')、オリゴマ(B')の重合開始剤および非水電解液からなる溶液を塗布し、その後、塗布された溶液に含まれているオリゴマ(B')を重合させて、電極を完成してもよい。

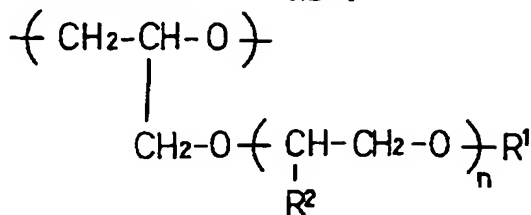
【0037】このとき形成される前記ゲル電解質膜は、くし形ポリマ(A)および架橋ポリマ(B)で形成されたIPNからなるため、強度が大きい。従って、正極および負極のそれぞれの合剤層の表面に厚さが2.5~25 $\mu\text{m}$ の前記ゲル電解質の膜を形成すれば、それらの膜をセパレータ層として利用することができる。すなわち、前記ゲル電解質のみからなる厚さ5~50 $\mu\text{m}$ のセパレータ層を得ることができる。この場合、セパレータ層の厚さを薄くすることができるので、電池の薄型化に有利である。

【0038】前記セパレータ層は、また、前記ゲル電解質と、不織布、多孔質フィルムまたは無機粉体とからなる厚さ10~80 $\mu\text{m}$ の層であってもよい。不織布を用いる場合、不織布をくし形ポリマ(A)、オリゴマ(B')、オリゴマ(B')の重合開始剤および非水電解液からなる溶液に浸漬し、その後、オリゴマ(B')を重合させればよい。前記不織布としては、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどからなる多孔性のものが好ましい。

【0039】また、無機粉体を用いる場合、前記溶液と無機粉体とを混合してセパレータ用組成物を調製し、その組成物を電極合剤層の表面に塗布すればよい。前記無機粉体としては、表面を疎水化処理したシリカやアルミナが好ましく用いられる。

【0040】くし形ポリマ(A)は、重量平均分子量が

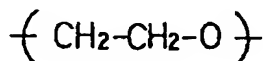
10<sup>3</sup>～10<sup>7</sup>であることが好ましい。重量平均分子量が10<sup>3</sup>未満になると、IPNの強度が弱くなり、10<sup>7</sup>を越えると、均質なIPNの形成が困難になる。特に、前記ゲル電解質の強度およびイオン伝導性のバランスがよく、従来に比べて飛躍的に充放電サイクル特性が改善さ



【0043】（ただし、R<sup>1</sup>は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基であり、R<sup>2</sup>は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、nは5～12である。）で表される構造単位50～95モル%、式(2)：

【0044】

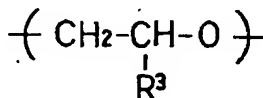
【化10】



【0045】で表される構造単位5～50モル%、および式(3)：

【0046】

【化11】



【0047】（ただし、R<sup>3</sup>は、炭素数1～4のアルキル基である。）で表される構造単位0～15モル%からなることが好ましい。

【0048】なかでも、式(1)で表される構造単位、式(2)で表される構造単位および式(3)で表される構造単位は、それぞれ60～80モル%、20～40モル%および0～5モル%であることが、特に、前記ゲル電解質の強度と保液性とのバランスがよくなる点で、さらに好ましい。

【0049】式(1)で表される構造単位においては、製造が容易な点から、R<sup>1</sup>は、特にメチル基、エチル基が好ましい。また、同様の点から、R<sup>2</sup>は、特に水素原子またはメチル基が好ましい。また、nは4以下であるとIPNゲルの強度が低下し、13以上ではイオン伝導性が低下することから5～12が好ましく、特に7～10が好ましい。また、式(3)で表される構造単位においては、R<sup>3</sup>は特にメチル基が好ましい。

【0050】また、オリゴマ(B')は、式(4)：

【0051】

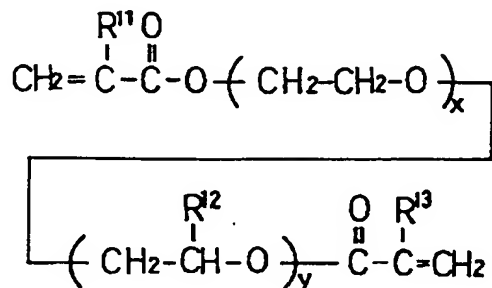
【化12】

れ得るという点で、重量平均分子量は10<sup>4</sup>～10<sup>8</sup>であることが、さらに好ましい。

【0041】また、くし形ポリマ(A)は、式(1)：

【0042】

【化9】



20

【0052】（ただし、R<sup>11</sup>およびR<sup>13</sup>は、独立して水素原子または炭素数1～6のアルキル基であり、R<sup>12</sup>は、炭素数1～6のアルキル基であり、xおよびyのうちの少なくとも一方は1以上である。）で表されることが好ましい。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は、3つとも同じでもよく、これらのうちの2つが同じでもよく、3つとも異なってもよい。

【0053】式(4)において、特に、前記ゲル電解質の強度およびイオン伝導性のバランスがよく、従来に比べて飛躍的に充放電サイクル特性が改善され得るという点で、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は、独立して水素原子、メチル基またはエチル基であることが好ましい。また、同様の理由から、25 ≤ x ≤ 50かつ5 ≤ y ≤ 15であることが好ましい。なお、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>の具体的な組み合わせとしては、R<sup>11</sup>=水素原子、R<sup>12</sup>=メチル基およびR<sup>13</sup>=水素原子の組み合わせ、R<sup>11</sup>=水素原子、R<sup>12</sup>=メチル基およびR<sup>13</sup>=メチル基の組み合わせ、R<sup>11</sup>=メチル基、R<sup>12</sup>=メチル基およびR<sup>13</sup>=メチル基の組み合わせなどが挙げられる。

30

【0054】前記ゲル電解質におけるくし形ポリマ(A)の含有量は、架橋ポリマ(B)の100重量部あたり、0.1～20重量部であることが好ましい。くし形ポリマ(A)の含有量が0.1重量部未満になると、IPNの強度や電極合剤層の強度が低下し、20重量部を越えると、IPNの保液性が低下する。特に、前記ゲル電解質の強度およびイオン伝導性のバランスがよく、従来に比べて飛躍的に充放電サイクル特性が改善され得るという点で、くし形ポリマ(A)の含有量は1～10重量部であることが、さらに好ましい。

40

【0055】

50

【実施例】次に、本発明の固体電解質二次電池およびその製造方法について、実施例に基づいて、さらに具体的に説明する。

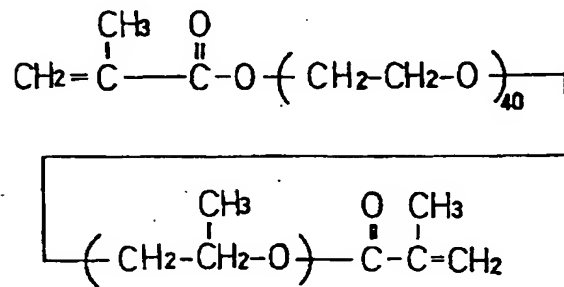
【0056】《実施例1》まず、くし形ポリマ(A)が2重量部、オリゴマ(B')が98重量部、オリゴマ(B')の熱重合開始剤が0.5重量部および溶剤100重量部からなる溶液1を調製した。また、くし形ポリマ(A)が5重量部、オリゴマ(B')が95重量部、オリゴマ(B')の光重合開始剤が0.5重量部および非水電解液が300重量部からなる溶液2を調製した。

【0057】ここで、くし形ポリマ(A)としては、式(1)で表される構造単位75モル%、式(2)で表される構造単位20モル%および式(3)で表される構造単位5モル%からなり、末端がOH基のくし形ポリマ(ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、いずれもメチル基であり、n=8である。)を用いた。

【0058】また、オリゴマ(B')としては、式(5)：

【0059】

【化13】



【0060】で表されるものを用いた。

【0061】また、オリゴマ(B')の熱重合開始剤としては、和光純薬社製のV-60(2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル)を用い、光重合開始剤としては、チバ・スペシャルティケミカルズ社製のIrgacure 651を用いた。そして、前記非水電解液としては、1モル/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解したエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの等体積比混合物を用いた。さらに、前記溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドンを用いた。

【0062】次に、正極活物質が100重量部、導電剤 40

が5重量部および溶液1が100重量部からなる正極合剤を調製した。ここでは、正極活物質としてLiCoO<sub>2</sub>を用い、導電剤としてアセチレンブラックを用いた。

また、負極活物質が100重量部および溶液1が100重量部からなる負極合剤を調製した。ここでは、負極活物質として黒鉛粉末を用いた。

【0063】次に、得られた正極合剤を、正極集電体であるアルミニウム箔の片面に、厚さ約100μmで塗布し、正極前駆体を得た。また、得られた負極合剤を、負極集電体である銅箔の両面に、それぞれ厚さ約100μmで塗布し、負極前駆体を得た。

【0064】次に、得られた正極前駆体および負極前駆体を、それぞれ80℃で120分間加熱し、各前駆体に含まれているオリゴマ(B')を重合させると同時に溶剤を蒸発させて除去し、正極および負極を得た。その後、各電極の各合剤層の表面に溶液2を塗布した。塗布量は、20ml/m<sup>2</sup>である。そして、その表面に、200mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した。

【0065】次に、厚さ40μm、目付17g/m<sup>2</sup>のポリプロピレン製不織布を準備した。これを溶液2に浸漬して溶液2を前記不織布に保持させた。次いで、溶液2を保持した不織布に、200mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、セパレータを得た。

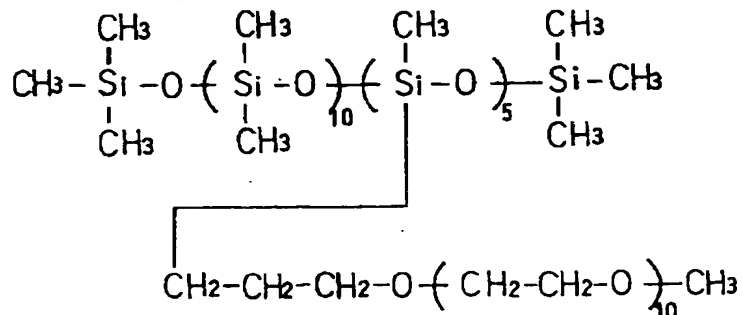
【0066】得られたセパレータを正極および負極の相対する面の間に介在させて、図1に示すような基本スタックを組み立てた。そして、この基本スタックの充放電サイクル特性を評価した。ここでは、5mA/cm<sup>2</sup>の定電流で4.2Vまで充電し、5mA/cm<sup>2</sup>の定電流で3.0Vまで放電する充放電サイクルを200回繰り返した。そして、1サイクル目の放電容量および200サイクル目の放電容量を求めた。

【0067】その結果、200サイクル目の放電容量は13mAhであり、1サイクル目の放電容量に対する比は0.87であった。このことから、本発明によれば、イオン伝導性に優れ、短絡もなく、充放電サイクル特性に優れた固体電解質二次電池が得られることがわかる。

【0068】《比較例1》実施例1で用いたくし形ポリマの代わりに、式(6)：

【0069】

【化14】





【0070】で表されるくし形ポリシロキサンを用いたこと以外、実施例1と同様の操作を行って、実施例1と同様の基本スタックを組み立てた。そして、実施例1と同様に充放電サイクル特性を評価した。その結果、200サイクル目の放電容量は11.2mAhであり、1サイクル目の放電容量に対する比は0.75であった。

【0071】《比較例2》実施例1で用いたくし形ポリマの代わりに、式(1)で表される構造単位75モル%、式(2)で表される構造単位20モル%および式(3)で表される構造単位5モル%からなり、末端がアクリレート基のくし形ポリマ(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、いずれもメチル基であり、 $n=8$ である。)を用い、オリゴマ(B')およびその重合開始剤の代わりに、前記くし形ポリマの架橋剤過酸化ベンゾイルを用いたこと以外、実施例1と同様の操作を行って、実施例1と同様の基本スタックを組み立てた。なお、架橋剤はくし形ポリマ100重量部に対し0.5重量部用いた。そして、実施例1と同様に充放電サイクル特性を評価した。その結果、100サイクル目の放電容量は6.5mAhであり、1サイクル目の放電容量に対する比は0.75であった。

43であった。

【0072】

【発明の効果】本発明によれば、非水電解液との親和性と強度に優れたくし形ポリマ(A)および適度な保液性と膨潤性を有する架橋ポリマ(B)からなるIPNをゲル電解質に用いるため、ゲル電解質におけるマトリクス高分子の膨張が抑制され、優れた導電性を有し、しかも電極やセパレータ層の強度が改善された固体電解質二次電池が得られる。

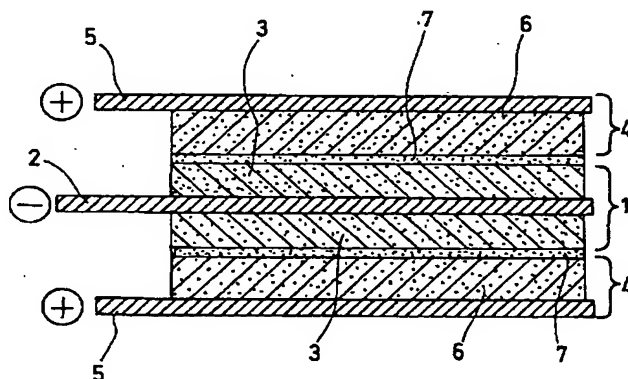
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体電解質二次電池の一例である薄型リチウム二次電池の基本スタックの断面図である。

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 負極集電体
- 3 負極合剤層
- 4 正極
- 5 正極集電体
- 6 正極合剤層
- 7 セパレータ層

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL07 AM16 BJ04  
 BJ12 CJ22 DJ04 DJ07 DJ09  
 DJ13 DJ15 DJ16 EJ12 HJ02  
 HJ04  
 5H050 AA07 BA18 CA08 CB08 DA04  
 DA13 DA14 DA18 DA19 EA23  
 FA02 FA13 FA16 FA17 GA10  
 GA22 HA02 HA04